



TITLE:

Studies on the Photocatalytic Conversion of
CO₂ in and by H₂O over Heterogeneous
Photocatalysts(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Wang, Zheng

CITATION:

Wang, Zheng. Studies on the Photocatalytic Conversion of CO₂ in and by H₂O over Heterogeneous Photocatalysts. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19000>

RIGHT:

許諾条件により本文は2015/04/01に公開; 許諾条件により要旨は
2015/04/01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	王 征（オウ セイ）
論文題目	Studies on the Photocatalytic Conversion of CO ₂ in and by H ₂ O over Heterogeneous Photocatalysts 不均一系光触媒を用いた水中での二酸化炭素の光還元に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、水を電子源とした二酸化炭素の光還元に対して、有効に機能する光触媒を探索し、それらに関する特性評価および反応機構解析に関する一連の研究成果をまとめたものであって、序論、概略説明、第1章から第6章、結論からなっている。</p> <p>序論では、この研究を始める動機について説明し、さらに現状での二酸化炭素の排出に関する問題点を明らかにしている。</p> <p>概略説明では、光触媒の原理・二酸化炭素の性質を説明し、二酸化炭素がいかに安定な分子（つまり、活性化が難しい分子）であるかを説明している。また、1970年代より盛んに研究されている光触媒の例をいくつか挙げ、その研究内容についてまとめている。さらに今後必要となる二酸化炭素の光還元技術について全体像を示して、詳しく解説している。すなわち、水を電子源にして二酸化炭素を還元する場合、二酸化炭素の光還元は水の分解による水素生成との競争となるため、光照射による電荷分離で得られる電子を選択的に二酸化炭素の還元に使えるような触媒設計をする必要がある。本論文では、このような触媒設計指針の元、いくつかの光触媒の合成に成功したことが述べられている。最後に第1章から第6章の内容について、その概略をそれぞれの章ごとにまとめられている。</p> <p>第1章は、水を電子源とした二酸化炭素の光還元と競争的に進行する水の光分解による水素生成を抑制する手段として、Ga₂O₃光触媒に Zn(NO₃)₂を含浸担持し、高温で焼成した後、Agを修飾した触媒が高い CO₂の転化率および COへの選択率を示すことを見出した。いくつかの対照実験を行い、この反応には、光触媒・光照射・二酸化炭素・助触媒（Ag）・添加剤（NaHCO₃）が必須であることを見出した。さらに ¹³CO₂を用いた同位体実験を行い、導入した CO₂が COへと還元されていることを明らかにした。</p> <p>第2章では、高活性・高選択性が得られた原因を調べるために、第1章において得られた触媒について、XRD, XPS, XAFSによる構造解析を行った。その結果、高温による処理により ZnGa₂O₄が Ga₂O₃表面上に生成していることを明らかにした（Ag/ZnGa₂O₄/Ga₂O₃）。Zn種を添加しない場合は H₂Oの光分解が CO₂の光還元に比べて優先的に進行する。一方で Zn種を添加していき、ZnGa₂O₄の担持量を増加させると、水の光分解による H₂生成が抑制された。COの生成速度は ZnGa₂O₄の担持量に依存しなかったため、結果として ZnGa₂O₄の担持量を増加させると、高い COへの選択性が得られた。そこで、</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	王 征（オウ セイ）
<p>ZnGa₂O₄ の担持量による H₂/CO 比の制御を提案した．</p> <p>第 3 章では，Ag/ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ を用いた水を電子源とした二酸化炭素の光還元において，溶液の pH が活性に与える影響と各種のアルカリ性の物質の添加効果について詳細な検討を行った．NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ を溶液に加えて CO₂ を流通させた場合において，pH はほぼ一定で，CO の生成速度もほぼ変化しないことを見出した．また，カウンターカチオンを変化させても CO の生成速度は変化しなかった．一方で NaCl や Na₂SO₄ のような塩を添加すると，pH は低下し，光触媒活性自体も著しく低下した．pH によって溶解している CO₂, HCO₃⁻, CO₃⁻ の比率が変わることがよく知られており，二酸化炭素の光還元の活性は溶解した CO₂, HCO₃⁻, CO₃⁻ の比率に依存していると結論した．</p> <p>第 4 章以降では Ag/ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ 以外の光触媒について議論を行っている．第 4 章では Ag を修飾した ZnGa₂O₄ が水を電子源とした二酸化炭素の光還元 to 活性を示すことを見出した．第 1 章から第 3 章で述べた Ag/ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ から Ga₂O₃ を省いたとしても良好に光触媒として駆動した．すなわち，ZnGa₂O₄ 自体が光触媒能を持っていることを示している．Ag/ZnGa₂O₄ は Ag/ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ に比べて比較的高い活性を示した．さらに，Ag/ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ と同じく，水素生成が大幅に抑制されるため，高い CO への選択性が得られた．</p> <p>第 5 章では Ag を修飾した La₂Ti₂O₇ を用いると水を電子源とした二酸化炭素の光還元が NaHCO₃ などの添加剤なしで進行することを見出した．結晶性や比表面積といった材料のパラメーターは焼成温度や焼成時間に依存しており，互いにトレードオフの関係にあることを明らかにした．また，お互いのパラメーターが交わる位置での条件で調製した La₂Ti₂O₇ が最も高い活性を示すことを見出した．</p> <p>第 6 章では一般的な光触媒である Ta₂O₅ に SrO などのアルカリ土類金属を修飾すると，水の光分解を抑制し，選択的に二酸化炭素の光還元が進行することを明らかにした．ごく少量の SrO を添加するだけで，大幅に CO への選択性を変化させることができることから，SrO が CO₂ のリザーバーとして働いているのではないかと示唆している．さらに Ag の担持方法を変化させて，Ag の粒径が光触媒活性に与える影響を議論している．粒径の小さい Ag 粒子は CO₂ の光還元の助触媒として働くが，粒径が大きくなると駆動しなくなることを見出した．</p> <p>結論では，第 1 章から第 6 章で得られた成果を要約し，二酸化炭素の光還元を含む人工光合成に関する研究の今後の展開を述べている．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、水を電子源とした二酸化炭素の光還元の高い CO_2 の転化率および CO への選択率を示す光触媒に関して、それらの光触媒活性評価、特性評価および反応機構解析の結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. $\text{Ag/ZnGa}_2\text{O}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ag/ZnGa}_2\text{O}_4$, $\text{Ag/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ag/SrO/Ta}_2\text{O}_5$ が水を電子源とした二酸化炭素の光還元の高い CO への選択性を示すことを明らかにした。中でも $\text{Ag/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ を用いる場合は NaHCO_3 などの pH 調整剤の必要がないことを示した。さらに $\text{Ag/ZnGa}_2\text{O}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ および $\text{Ag/ZnGa}_2\text{O}_4$ については、これまでに報告されている CO 生成速度を凌駕するような高い活性を示すことを示した。
2. 水を電子源とした二酸化炭素の光還元において、競争的に進行する水の光分解による水素生成を抑制するには、水素生成の抑制剤と二酸化炭素の還元点と考えられる助触媒の両方を用いる必要があることを明らかにした。 $\text{Ag/ZnGa}_2\text{O}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ を例として挙げ、 Ga_2O_3 上に修飾すべきは、 Ag と ZnGa_2O_4 の両方であり、片方のみの修飾では水素生成の抑制の効果がほとんどないことを示した。
3. 本反応での NaHCO_3 の添加による活性・選択性向上は、反応中の pH が一定の値に制御されたためであることを示した。二酸化炭素を水中に溶解させると、分子状の CO_2 、炭酸 (H_2CO_3)、重炭酸イオン (HCO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-})、との平衡となり、これを制御することが重要であることを明らかにした。
4. 金属助触媒の担持方法について検討を行い、 Ag の粒径を担持方法によってコントロールできることを示した。さらに X 線吸収スペクトル、透過電子顕微鏡などの特性評価を行い、 CO への選択性は Ag 助触媒の粒径に依存することを明らかにした。

本論文は、現代のエネルギー・環境問題の一つである二酸化炭素の排出に関して問題提起し、二酸化炭素の光還元活性を有する触媒の調製・設計に関する知見を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。